

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-89504

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月20日

B 22 F 7/04  
// B 22 F 3/22

6441-4K  
6441-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗複合材の被覆方法

⑯ 特 願 昭58-196166

⑰ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑱ 発 明 者 高 橋 栄 沼津市大岡2068の3 東芝機械株式会社沼津事業所内  
⑲ 出 願 人 東芝機械株式会社 東京都中央区銀座4丁目2番11号  
⑳ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄

明 細 書

1. 発明の名称

耐摩耗複合材の被覆方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属粉末およびセラミックス粉末をそれぞれ有機バインダーに混合してスラリー状にし、これを金属材料の表面に交互に付着を繰返し、所定厚の多重層を形成した後、加熱して有機バインダー成分を分解燃焼により完全に除去し、次いで真空中または無酸化雰囲気中で加熱して金属粉末層とセラミックス層とが焼結して均一な複合体層を生成すると同時に金属材料の表面と拡散層を介して一体的に結合した均一被覆層を形成することを特徴とする耐摩耗複合材の被覆方法。

(2) 金属粉末がNi基自溶性合金粉末またはCo基自溶性合金粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗複合材の被覆方法。

(3) セラミックス粉末がWC、VC等の金属炭化

物、 $TiB_2$ 、 $MoB$ 等の金属硼化物、 $TiN$ 、 $ZrN$ 等の金属窒化物またはこれらの混合物より成る群から選択される粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗複合材の被覆方法。

(4) 有機バインダーが天然または合成の高分子物質の水または揮発性有機溶剤の溶液から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐摩耗複合材の被覆方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、耐摩耗複合材の被覆方法、詳しくはプラスチック加工機のシリンダおよび工作機械の摺動部などの耐摩耗性を必要とする機械部品に適する耐摩耗複合材の被覆方法に関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

従来、金属材料の表面に耐摩耗複合材の被覆方法として、肉盛、溶射、遠心調造法が知られている。

肉盛は、著しい耐摩耗性を有するWC粒子と自溶性合金の複合体の溶接棒を酸素アセチレン溶接によつて鋼材の表面に溶接する方法である。しかし、この肉盛は、イ) 作業が複雑で熟練を必要とし非能率的であり、ロ) シリンダ等長さ/径(以下 $L/D$ という)の大きな内径部に適用できず、ハ) 溶接(肉盛)中に割れを生じやすく、ニ) 被覆面が平滑でなく、研磨加工の加工費が大となり、ホ) WCの含有量は10~20%まで多くできないため、耐摩耗性が劣りWC量を多くすると割れを生じやすくなる等の欠点がある。

溶射は、自溶性合金の粉末とWC粉末の混合粉を酸素アセチレンの燃焼により溶融噴射することによつて鋼材の表面に耐摩耗性の被覆を行い、その後1000~1100℃で被覆の再溶融処理を行い鋼材との密着性を高めるものである。しかし、この溶射は、イ) シリンダ等の $L/D$ の大きな内径部には適用不可能であり、ロ) 作業に熟練を要し、ハ) 再溶融処理の温度管理を

内眼で行っているため品質にばらつきを生じやすい等の欠点がある。

遠心鑄造法は、WC粉末を含有する自溶性合金を溶融し、回転するシリンダ内に遠心力を用いて被覆するものである。しかし、この遠心鑄造法は、イ) シリンダ形状の内径のみに適用でき、平面、外径部へは適用できず、ロ) 第1図に示すように、シリンダ10の内径部であつても段差12のあるものや、第2図に示す開口部14のあるもの、第3図に示す多軸シリンダ16には適用できず、ハ) 薄肉の被覆ができない等の欠点がある。

(発明の目的)

それ故、本発明の一般的な目的は、先に述べた多くの欠点を除去し、あらゆる形状の部材に耐摩耗複合材の所望の厚さの被覆を可能とし、被覆層中に耐摩耗性のすぐれるセラミックスを約70%含有させることができ、分布も均一となる極めて優れた特性を有する耐摩耗複合材の被覆方法を提供することにある。

#### (発明の要点)

この目的を達成するため、本発明に係る耐摩耗複合材の被覆方法において、金属粉末およびセラミックス粉末をそれぞれ有機バインダーに混合してスラリー状にし、これを金属材料の表面に交互に付着を繰返して所定厚の多重層を形成した後、加熱して有機バインダー成分を分解燃焼により完全に除去し、次いで真空中または無酸化雰囲気中に加熱して金属粉末の層とセラミックス層とが焼結して均一な複合層を生成すると同時に金属材料の表面と拡散層を介して一体的に結合した均一被覆層を形成せしめることを特徴とする。

金属とセラミックスの複合層を形成させる場合の原料の付着の方法として、金属粉末とセラミックス粉末とをあらかじめ混合し、それに有機バインダーを加えスラリーとした混合スラリーを、金属材料に付着させる方法も考えられるが、この方法では、焼結して得られた複合層に亀裂を生じ、平滑な面の複合層を得ることがで

きず、また、この方法によれば、複合層中の耐摩耗性粒子としてのセラミックスの含有量を多くすると焼結が不完全となり、複合層の強度が低下し、実用上は、40%以上の含有は不可能で、得られた複合層の耐摩耗性にも限界があつた。

本発明は、金属粉末とセラミックス粉末のスラリーを交互に多重層に付着させる方法によつて、そのような欠点を解決することができ、従つて本発明の方法によれば亀裂のない平滑な複合層が得られ、セラミックスの含有量も70%まで高めることができる。

本発明における金属粉末には次のものを用いる。粒度は150メッシュ以上のものであつて、

- (1) Ni基自溶性合金 (Cr 0~20%, B 1.0~5.0%, Si 1.5~5.0%, C 1.1%以下, Fe 5%以下, 残部 Ni)
- (2) Co基自溶性合金 (Cr 0~24%, B 1.0~5.0%, Si 1.5~5.0%, C 1.5%以下, Fe 5%以下, Ni 0~30%,

要部 Co)

(1)、(2)の自溶性合金を用いた理由は、融点が900~1100℃と比較的低く、焼結中の流れ、グレによる変形が小さいこと、耐摩耗性、耐食性が優れていることである。この耐摩耗性は、合金成分の化合物の主として碳化クロム、炭化クロムによる。碳化クロム( $\text{CrB}_2$ )の硬度はHv 2100、炭化クロム硬度はHv 1400である。

セラミックス粉末としては、WC、VC、 $\text{TiB}_2$ 、MoB、TiN、ZrN等、Ni基自溶性合金およびCo基自溶性合金の溶融体と濡れ性の良いものを用いる。これらセラミックスの硬度は、Hv 1500~3400であり優れた耐摩耗性を有する。

有機バインダーとしては、天然または合成の高分子化合物を水または揮発性溶剤に溶解した粘性溶液で、金属材料の表面にスラリーを付着させる際に、粉末粒子間および粉末粒子と金属材料の間の接着剤の役目を果たす。高分子化合物

はなるべく低い温度で完全に分解燃焼するものが良い。有機バインダー中の水または揮発性溶剤に対する高分子化合物の混合割合は約1~20重量%であり、耐摩耗材の粉末と有機バインダーの混合比によつて、スラリーの粘度が変り、混合比が一定の場合、粉末の粒度によつてスラリーの粘度が異なる。耐摩耗材の粉末に対する有機バインダーの混合比は約0.1~5重量%が好ましい。本発明の方法は、上記金属粉末またはセラミックス粉末を有機バインダー中に分散させ、第4図に示すように多重層として付着させることにある。高分子化合物および溶剤の混合割合の好適な例は、ポリエステルウレタン(8%) / メチルエチルケトン(9.2%)、ポリアクリル酸メチル(13.5%) / トルエン(86.5%)、ポリビニルアルコール(3%) / 水(97%)が挙げられる。

多重層状に付着させる方法は、塗布、浸漬、吹付などの方法により、第4図(1)、(2)または(3)、(4)に示すように、母材18の表面上にセラミッ

クススラリー20と金属粉末スラリー22とを交互に付着を繰返して多重層とする。スラリーを付着させる方法は、上記以外の方法によつてもかまわない。

金属材料の表面にスラリーを付着後の乾燥は、乾燥が不充分のまま、次の大気中での加熱を実施すると、付着層の溶剤が急激に蒸発し、耐摩耗材の付着層に亀裂、亀裂を生成するので、室内温度で自然乾燥が好ましい。

乾燥スラリー層の加熱は、耐摩耗材の結合剤として用いた有機バインダーの高分子化合物成分を酸素と反応させ、分解燃焼してガス化させるために行う。高分子化合物が分解せず残ると真空炉、ガス雰囲気炉を汚染し、また耐摩耗被覆層中に空孔を形成する原因となる。加熱温度は、高分子化合物が分解燃焼する温度で、約300~750℃である。

真空中、無酸化雰囲気中での加熱は、金属粉末とセラミックス粉末の焼結が目的であつて、用いた自溶性合金の融点より50~200℃高い

温度、すなわち約1000~1300℃にて実施される。自溶性合金およびセラミックスの粉末が酸化、脱炭素されないようにするため、真空中または無酸化雰囲気中にて実施される。この温度で自溶性合金が溶解し、WC層に浸透して両者の間に液相焼結が行われる結果、自溶性合金をマトリックスとし、その中に耐摩耗性に優れたセラミックス粉末が多量かつ均一に分散分布した複合層が形成される。多重層に形成されたスラリー相は、この段階で一つの複合層として形成され、かつこの複合層と金属材料(母材)との間には拡散層が生成し密着強度の優れた被覆層が得られる。

#### (発明の実施例)

次に、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例において使用される自溶性合金及び有機バインダーの組成を下記に一括して表示する。

(数値は組成%)									
配号	Ni	Co	Cr	B	Si	Fe	C		
Ni基自溶性合金	Ni-1	残部	7.2	3.3	4.5	2.9	0.09		
	Ni-2	残部	-	3.1	4.6	1.0	0.05		
	Ni-3	残部	7.0	3.1	6.2	3.1	0.05以下		
Co基自溶性合金	Co-1	2.5	21.0	3.2	2.0	-	-		

配号	高分子化合物 (重量%)	溶剤 (重量%)
B-1	ポリエステルウレタン (8%)	メチルエチルケトン (92%)
B-2	ポリアクリル酸メチル (13.5%)	トルエン (86.5%)
B-3	ポリビニルアルコール (3%)	水 (97%)

## 実施例 1

平均粒径10 $\mu$ のタングステンカーバイド(WC)の粉末100 $\phi$ と12 $\phi$ の有機バインダー(B-1)とを混合しスラリーとした。このスラリーを外径40 $\phi$ 、長さ500 $\phi$ の摺動部材(SCM435)の外周の一部に、塗装ガンにて吹付け約1 $\phi$ の厚さに付着させた。次いで自溶性合金(Ni-2)の粒度250メッシュ以下の粉末150 $\phi$ と2.0 $\phi$ の有機バインダー(B-1)とを混合してスラリーとし、このスラリーを上記のWC層の上に塗装ガンにて吹付けし約1.4 $\phi$ の厚さに付着させた。これを約14時間自然乾燥させ、次いで大気中で400℃に30分間保持してポリエステルウレタン樹脂を完全に分解燃焼後、真空中で1050℃に1時間加熱した後炉冷し200℃以下で炉出し室温まで空冷した。

得られた被覆層は、その断面を顕微鏡写真で観察したところ、第8図および第9図に示すように、Ni固溶体26のマトリックス中にWC

の粒子24が均一に分散分布し、層厚さは1 $\phi$ であり、硬さはHV750~1300であつた。また、母材30の表面との間に形成された拡散層28は25 $\mu$ であつた。この時の被覆層のWCの含有量は約65重量%であつた。

## 実施例 2

実施例1においてWCのスラリーと自溶性合金のスラリーの吹付順序を逆にした以外は同様に処理した。被覆層の厚さは約1 $\phi$ 、WCの含有量は62%、拡散層は約30 $\mu$ 、被覆層の硬さはHV730~1280であつた。WCの分布状態も実施例1のものと全く同様であつた。

## 実施例 3

粒度250メッシュ以下の自溶性合金(Ni-1)の粉末1.5 $\phi$ を220 $\phi$ の有機バインダー(B-2)に混合してスラリーとした。このスラリーを第5図および第6図に示すプラスチック押出機用のシリンダ(長さ180 $\phi$ 、内径50 $\phi$ )の内面34に長首塗装ガンで吹付けし約1.5 $\phi$ の厚さに付着させた。次いで、粒度

250メッシュ以下のWC粉末1.0 $\phi$ を150 $\phi$ の有機バインダー(B-2)に混合してスラリーとし、このスラリーを上記のようにして自溶性合金の層の上に約1.0 $\phi$ の厚さに付着させた。これを実施例1と全く同一の方法で焼結した。得られた被覆層の厚さは1.2 $\phi$ 、WCの含有量は59重量%、拡散層は約30 $\mu$ 、被覆層の硬さはHV700~1250であつた。

## 実施例 4

平均粒径3 $\mu$ のWCの粉末800 $\phi$ を90 $\phi$ の有機バインダー(B-2)に混合しスラリーとした。次に粒度250メッシュ以下の自溶性合金(Co-1)の粉末1200 $\phi$ を180 $\phi$ の有機バインダー(B-2)に混合しスラリーとした。まず、WCのスラリーを第7図に示す片側を蓋体36で閉じたプラスチック成形機用のシリンダ38(SCM435)(長さ650 $\phi$ 、内径28 $\phi$ )の内部40に注入し、内面全体にスラリーが付着した後、シリンダからスラリーを流し出して内面に付着したスラリーを乾燥さ

せた。その後またWCのスラリーをシリンダ内に注入し、流し出して乾燥した。この操作を繰返し内面に約0.8mmの付着層を形成した。その後、自溶性合金のスラリーを注入、流出、乾燥を繰返してWC層の上に約1.2mmの自溶性合金層を形成させた。これを実施例1と全く同一の方法で焼結した。被覆層の厚さは1.0mm、WCの含有量は70重量%、拡散層は約20μ、複合層の硬さはHv 700~1200であつた。

#### 実施例5

平均粒径10μのWC粉末500gを60μの有機バインダー(B-3)に混合しスラリーとした。別に、粒度250メッシュ以下の自溶性合金(Ni-3)の粉末500gを80μの有機バインダー(B-3)に混合しスラリーとした。先ず、WCのスラリーを長さ200mm、幅90mm、厚さ6mmの鋳造部材の片面に約1mmの厚さに塗布し、次いで自溶性合金のスラリーをその上に約1.5mmの厚さに塗布し約14時間自然乾燥させ、その後これを実施例1と全く同様

の方法で焼結した。得られた被覆層の厚さは1.0mm、WCの含有量は63重量%、拡散層は約20μ、被覆層の硬さはHv 750~1200であつた。

#### 実施例6

実施例1で得られた複合材被覆の耐摩耗性と、従来公知の超硬合金、強化鋼に強化したもの、実施例1と同じ自溶性合金(Ni-2)とWCとの混合粉を溶射により形成した複合材被覆との比較を大越式迅速摩耗試験機により測定した結果を第10図に示す。なお、耐摩耗試験の相手材はSKD11(HRC55)で、試験条件は、摩耗距離600m、押付荷重18.9kgによつて行つた。第10図中の比摩耗量は摩耗距離1mm、押付荷重1kgf当りの摩耗量のことである。

第10図に示されるように、本発明に係る複合材の被覆層は、他のいずれの方法の硬化層と比較しても優れた耐摩耗性を有することがわかる。

本発明によると、平面部、円筒の外径部、内

径部とを問わず金属材料の表面に平滑でかつ任意の厚さの耐摩耗複合材の被覆層を容易かつ熟練を必要とせず形成でき、また複合材被覆層中のWCなどのセラミックスの含有量を約70%の多量を可能とし、耐摩耗性の優れた複合材の被覆層が提供される。

以上、本発明の好適な実施例について説明したが、この発明の精神を逸脱しない範囲内において種々の変化をなし得ることは勿論である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は遠心鋳造による内径部の被覆のできない段差のあるシリンダ断面図、第2図は同じく開口部のあるシリンダ断面図、第3図は同じく多軸シリンダの断面斜視図、第4図(1)~(4)は本発明のスラリー付着工程における金属粉末スラリーとセラミックス粉末スラリーの多重層付着状態を示す説明図、第5図は本発明の実施例3に適用されたプラスチック押出機のシリンダの横断面図、第6図は第5図のⅦ-Ⅶ線断面図、第7図は本発明の実施例4に適用されたブラ

ツク成形機用のシリンダ(SCM435)に蓋体を設けた状態を示す断面図、第8図は本発明の実施例1の被覆層断面の顕微鏡写真(×400)並びにその説明図、第9図は同じ顕微鏡写真(×200)並びにその説明図、第10図は実施例1の被覆層並びに比較資料として超硬合金、強化鋼に強化処理したもの、実施例1と同じ組成物を溶射法で被覆したものの摩耗試験結果を示すグラフである。

10 ... シリンダ	12 ... 段差
14 ... 開口部	16 ... 2軸シリンダ
18 ... 母材	
20 ... セラミックススラリー	
22 ... 金属粉末スラリー	
24 ... 炭化タングステン粒子	
26 ... Ni固溶体	28 ... 拡散層
30 ... 母材	32 ... 2軸シリンダ
34 ... 内面	36 ... 蓋体
38 ... シリンダ	40 ... 内径部

FIG. 1

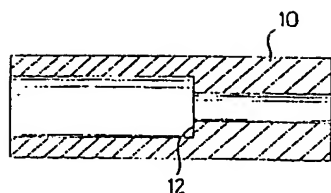


FIG. 2

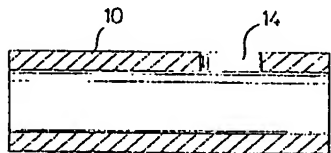


FIG. 3

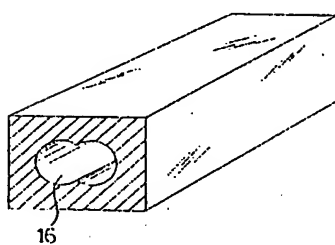


FIG. 4

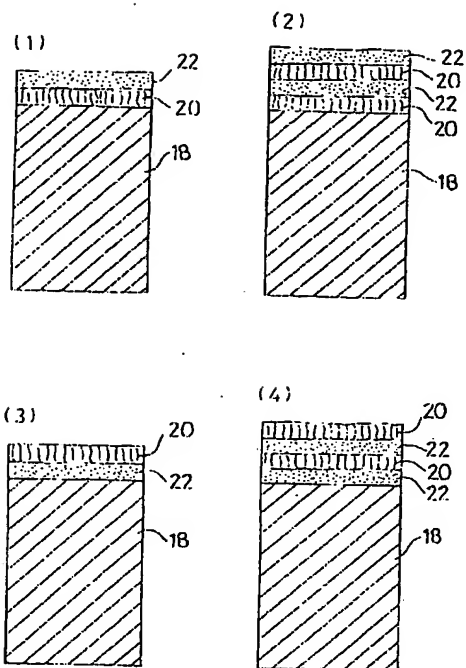


FIG. 5

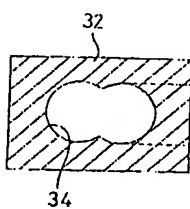


FIG. 6

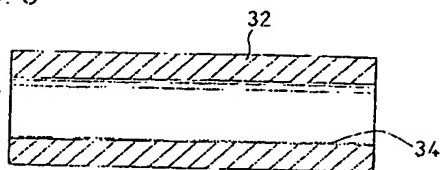


FIG. 7

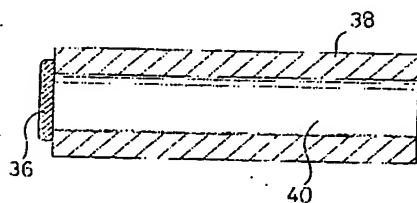


FIG. 8

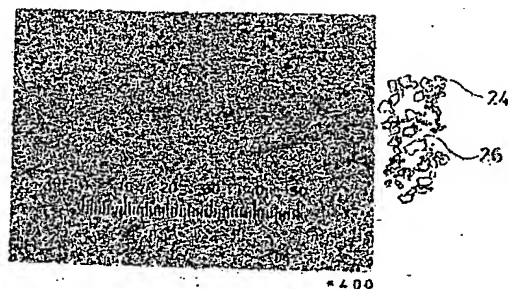


FIG. 9

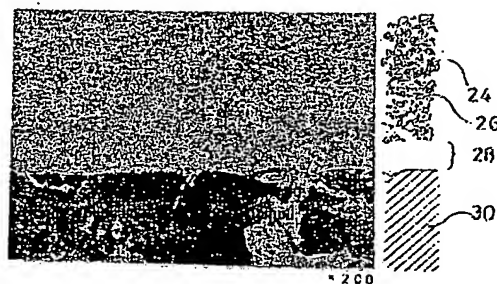
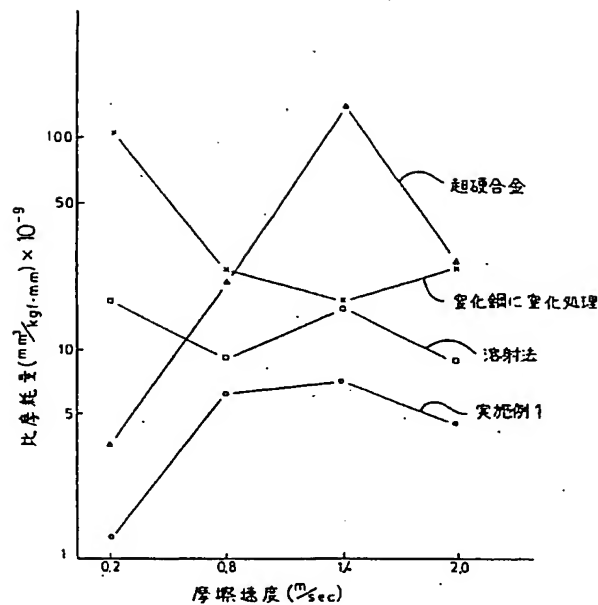


FIG. 10



手続補正書 (方式)

昭和59年 2月 8日

特願昭58-196166号

補正書

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第196166号

2. 発明の名称

耐摩耗複合材の被覆方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区銀座4丁目2番11号

名称 (345) 東芝機械株式会社

代表者 飯村 和雄

4. 代理人

郵便番号 107  
住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鈴木ビル  
電話 東京 (404) 5768・5769番  
(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私番第75号)

氏名 (6401) 弁理士 浜田 治雄

5. 補正命令の日付

昭和59年 1月31日 (発送日)

6. 補正の対象

(1) 明細書の図面の簡単な説明の欄。

7. 補正の内容

(1) 別紙記載の通り。

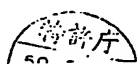
1. 明細書第18頁第2~5行

「第8図は・・・・・・説明図、」を

「第8図は本発明の実施例1の被覆層の結晶構造の断面の顕微鏡写真( $\times 400$ )並びにその説明図、第9図は第8図と同じ被覆層の結晶構造の断面の顕微鏡写真( $\times 200$ )並びにその説明図、」と補正します。

特許出願人 東芝機械株式会社

出願人代理人 弁理士 浜田 治雄



004330042

WPI Acc No: 1985-156920/ 198526

Coating wear resistant composite material - onto metal surface of  
plastics-working machine or sliding portion of machine tool

Patent Assignee: TOSHIBA MACHINE CO LTD (TOSI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 60089504 A 19850520 JP 83196166 A 19831021 198526 B

Priority Applications (No Type Date): JP 83196166 A 19831021

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 60089504 A 7

Abstract (Basic): JP 60089504 A

Coating wear resistant composite material on the metal surface of a  
plastics-working machine or the sliding portion of machine tool,  
comprises mixing metal and ceramics powders with organic binder into a  
slurry. Each slurry is applied to the metal surface alternately to form  
a multilayer of predetermined thickness. It is then heated so that  
component of the organic binder is decomposed to be removed completely,  
and further heated in a vacuum or non-oxidising atmos. so that the  
metal powder and ceramics layers are sintered together to form an even  
coating on the metal surface whilst being integrally bonded through  
diffusion.

The metal powder is Ni or Co base self-soluble alloy. The ceramics  
powder is selected from WC, VC and other carbides, TiB<sub>2</sub>, MoB and other  
borides, TiN, ZrN and other nitrides, and their mixts.. The organic  
binder is natural or synthetic high molecular substance dissolved in  
water or volatile organic solvent.

Derwent Class: A32; A81; L02; M13; P53

International Patent Class (Additional): B22F-003/22; B22F-007/04